

No active trail

**DELPHION**[Select GR](#)[Stop Tracking](#)[RESEARCH](#)[PRODUCTS](#)[INSIDE DELPHION](#)[Log Out](#) [Work Files](#) [Saved Searches](#)[My Account](#)Search: [Quick/Number](#) [Boolean](#) [Advanced](#) [Derwent](#)[Help](#)**The Delphion Integrated View**Get Now: ☒ PDF | [More choices...](#)Tools: Add to Work File: [Create new Work File](#) ☒ [Add](#)View: [INPADOC](#) | Jump to: [Top](#) ☒ Go to: [Derwent](#)☒ [Email this to a friend](#)Title: **JP11237361A2: GAS SENSOR**Derwent Title: Electrode protective structure of gas fuel sensor - has catalyst layer formed on protective film to receive predetermined load during oxidation ([Derwent Record](#))

Country: JP Japan

Kind: A

Inventor: YAMADA JUN;  
MIZOBUCHI TAKASHI;  
KANEHARA KENJI;  
IIZUKA MOTOMASA;  
HAYASHI HIDETAKA;Assignee: NIPPON SOKEN INC  
DENSO CORP  
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)

Published / Filed: 1999-08-31 / 1998-07-06

Application Number: JP1998000207227

IPC Code: [G01N 27/409](#); [F02D 35/00](#); [G01N 27/41](#); [G01N 27/419](#);

Priority Number: 1997-12-15 JP1997000363640

Abstract: PROBLEM TO BE SOLVED: To realize a gas sensor capable of performing a highly accurate air-fuel control by preventing deviations in the output of the sensor due to H2 contained in exhaust gases from a natural gas engine and greatly improving the detection accuracy and further capable faster starting air-fuel ratio control by shortening the activating time of the sensor.

SOLUTION: An inside electrode 22 is provided on the inner surface of a test tube-shaped oxygen-ion conductive solid electrolyte 21, and an outside electrode 23 is provided on the outer surface. A porous protective coating 24 to cover the surface of the outside electrode 23 exposed to exhaust gases is provided, and a catalyst layer 5 with an oxidizing action is further formed on the surface of the protective coating 24 to remove H2 contained in exhaust gases by an oxidizing reaction. By letting the catalyst's carrying amount be 0.5-2 wt.% with respect to the total weight of the catalyst layer 5, it is possible to prevent deviations in the output of the sensor without reducing responsivity.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

INPADOC  
Legal Status:

None

Get Now: [Family Legal Status Report](#)

Family:

| PDF                                 | Publication                  | Pub. Date  | Filed      | Title  |
|-------------------------------------|------------------------------|------------|------------|--|
| <input checked="" type="checkbox"/> | <a href="#">US6210641</a>    | 2001-04-03 | 1998-07-09 | Air-fuel ratio control system and gas sensor for engines |
| <input checked="" type="checkbox"/> | <a href="#">JP11237361A2</a> | 1999-08-31 | 1998-07-06 | GAS SENSOR   |
| <input checked="" type="checkbox"/> | <a href="#">JP11183429A2</a> | 1999-07-09 | 1997-12-22 | GAS SENSOR FOR NATURAL GAS ENGINE                        |
| <input checked="" type="checkbox"/> | <a href="#">JP11030141A2</a> | 1999-02-02 | 1997-07-09 | AIR-FUEL RATIO CONTROLLER OF GAS ENGINE                  |
| 4 family members shown above        |                              |            |            |  |

Other Abstract CHEMABS 131(12)160976Z CHEMABS 131(12)160976Z DERABS C1999-545784 DERABS C1999-545784

**BEST AVAILABLE COPY**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-237361

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月31日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

G 0 1 N 27/409

F 0 2 D 35/00

G 0 1 N 27/41

27/419

3 6 8

F I

G 0 1 N 27/58

F 0 2 D 35/00

G 0 1 N 27/46

B

3 6 8 B

3 2 5 D

3 2 5 L

3 2 7 J

審査請求 未請求 請求項の数16 F D (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平10-207227

(22) 出願日 平成10年(1998) 7月6日

(31) 優先権主張番号 特願平9-363640

(32) 優先日 平9(1997)12月15日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004695

株式会社日本自動車部品総合研究所  
愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地

(71) 出願人 000004260

株式会社デンソー  
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(72) 発明者 山田 潤

愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会  
社日本自動車部品総合研究所内

(72) 発明者 溝淵 剛史

愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会  
社日本自動車部品総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 伊藤 求馬

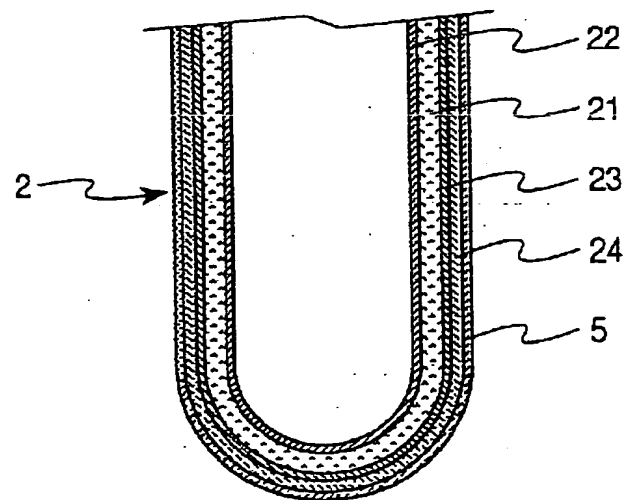
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスセンサ

(57) 【要約】

【課題】 天然ガスエンジンの排出ガスに含まれるH<sub>2</sub>によるセンサの出力ずれを防止し、検出精度を大きく向上させて空燃比制御を高精度に行うこと、さらにセンサの活性化時間を短縮して、より早く空燃比制御を開始することが可能なガスセンサを実現する。

【解決手段】 試験管状の酸素イオン導電性固体電解質21の内表面に内側電極22を、外表面に外側電極23を設ける。排出ガスに晒される外側電極23の表面を覆う多孔質の保護皮膜24を設け、さらにその表面に酸化10作用を有する触媒層5を形成して、排出ガスに含まれるH<sub>2</sub>を酸化反応により除去する。触媒層5の全重量に対する触媒の担持量を0.5～2重量%とすることで、応答性を低下させることなく、センサの出力ずれを防止できる。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 天然ガスエンジンからの排出ガスに含まれる特定ガス成分を検出するためのガスセンサであって、酸素イオン導電性固体電解質の表面に、上記排出ガスに晒される第 1 の電極と、基準酸素濃度ガスに晒される第 2 の電極とを設け、上記第 1 の電極の表面を覆う多孔質膜を設けて、上記多孔質膜の表面に酸化作用を有する触媒層を形成するとともに、該触媒層の全重量に対する触媒の担持量を 0.5～2 重量%としたことを特徴とするガスセンサ。

【請求項 2】 天然ガスエンジンからの排出ガスに含まれる特定ガス成分を検出するためのガスセンサであって、酸素イオン導電性固体電解質の表面に、上記排出ガスに晒される第 1 の電極と、基準酸素濃度ガスに晒される第 2 の電極とを設け、上記第 1 の電極の表面を覆う多孔質膜を設けて、上記多孔質膜の表面に酸化作用を有する触媒層を形成するとともに、該触媒層の全重量に対する触媒の担持量を 2～5 重量%とし、かつ上記多孔質膜の気孔率を 10～25%としたことを特徴とするガスセンサ。

【請求項 3】 上記第 1 の電極を上記酸素イオン導電性固体電解質の一方の表面に、上記第 2 の電極を上記酸素イオン導電性固体電解質の他方の表面に設けた請求項 1 または 2 記載のガスセンサ。

【請求項 4】 上記触媒層は、多孔質セラミックスに触媒金属を担持してなる請求項 1 ないし 3 のいずれか記載のガスセンサ。

【請求項 5】 上記触媒層を加熱するためのヒータ部材を設けた請求項 1 ないし 4 のいずれか記載のガスセンサ。

【請求項 6】 上記触媒層の表面に該触媒層の気孔率よりも大きい気孔率の多孔質層を設けてトラップ層となした請求項 1 ないし 5 のいずれか記載のガスセンサ。

【請求項 7】 上記トラップ層の気孔率を 40～60%とした請求項 6 記載のガスセンサ。

【請求項 8】 上記多孔質膜が保護皮膜であり、上記第 1 の電極と上記第 2 の電極間に生じる起電力を検出する酸素センサとして用いられる請求項 1 ないし 7 のいずれか記載のガスセンサ。

【請求項 9】 上記天然ガスエンジンがインジェクションシステムの燃料供給システムを備えている請求項 1 ないし 8 のいずれか記載のガスセンサ。

【請求項 10】 酸素イオン導電性固体電解質の表面に、内燃機関からの排出ガスに晒される第 1 の電極と、基準酸素濃度ガスに晒される第 2 の電極とを設け、上記第 1 の電極の表面を覆う多孔質膜よりなる拡散抵抗層を設けて、所定の電圧を印加した時に上記第 1 の電極と上記第 2 の電極間を流れる限界電流から空燃比を検出するようになしてあり、かつ上記拡散抵抗層の表面に酸化作用を有する触媒層を形成したことを特徴とするガスセン

2

サ。

【請求項 11】 一对のポンプ電極を有するポンプセルと、一对のセンサ電極を有するセンサセルと、これら両セルにより少なくともその二面を覆われてなる室と、上記室に内燃機関からの排出ガスを導入するための少なくとも 1 つないしそれ以上の連通孔とを設け、上記連通孔の上記排出ガス側または上記連通孔内のいずれか一方あるいはその両方に多孔質膜よりなる拡散抵抗層を設けて、上記センサセルの上記一对の電極間に生じるセンシング電圧が所定の値となるように上記ポンプセルに電圧を印加した時に上記ポンプセルを流れるポンピング電流から空燃比を検出するようになしてあり、かつ上記拡散抵抗層の上記排出ガス側の表面に酸化作用を有する触媒層を形成したことを特徴とするガスセンサ。

【請求項 12】 一对のポンプ電極を有するポンプセルと、一对のセンサ電極を有するセンサセルと、これら両セルにより少なくともその二面を覆われてなる室と、上記室に内燃機関からの排出ガスを導入するための少なくとも 1 つないしそれ以上の拡散抵抗作用を有するピンホールを設けて、上記センサセルの上記一对の電極間に生じるセンシング電圧が所定の値となるように上記ポンプセルに電圧を印加した時に上記ポンプセルを流れるポンピング電流から空燃比を検出するようになしてあり、かつ上記ピンホールの上記排出ガス側を覆って酸化作用を有する触媒層を形成したことを特徴とするガスセンサ。

【請求項 13】 一对のポンプ電極を有するポンプセルと、一对のセンサ電極を有するセンサセルと、これら両セルにより少なくともその二面を覆われてなる室と、上記室に内燃機関からの排出ガスを導入するための少なくとも 1 つないしそれ以上の拡散抵抗手段を設けて、上記センサセルの上記一对の電極間に生じるセンシング電圧が所定の値となるように上記ポンプセルに電圧を印加した時に上記ポンプセルを流れるポンピング電流から空燃比を検出するようになしてあり、かつ上記拡散抵抗手段の上記室側の端部と上記室内に露出する上記センサ電極の間に酸化作用を有する触媒層を形成したことを特徴とするガスセンサ。

【請求項 14】 上記触媒層において、該触媒層の全重量に対する触媒の担持量を 0.5～2 重量%とした請求項 10 ないし 13 のいずれか記載のガスセンサ。

【請求項 15】 上記内燃機関がインジェクションシステムの燃料供給システムを備えている請求項 10 ないし 14 のいずれか記載のガスセンサ。

【請求項 16】 上記内燃機関が天然ガスエンジンである請求項 10 ないし 15 のいずれか記載のガスセンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば、内燃機関等に用いる空燃比制御用の  $O_2$  センサ、より広域の空燃比を検出する空燃比センサ等として使用され、特に、天

3

然ガスエンジン用として好適なガスセンサに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、石油の代替燃料車として、天然ガス自動車が目立ってきている。天然ガス自動車は、ガソリンエンジンに比し $\text{CO}_2$ 排出量の低減が可能である、クリーンな排気エミッション特性が期待できる、等の利点を有し、その燃料供給システムとしては、従来、LPG自動車に用いられるキャブレターシステムを応用したシステム（ガスマキサーシステム）が知られている。また、排気エミッション特性をさらに向上させて電10気自動車に匹敵する超低公害車とするためには、ガスマキサーシステムを上回る高精度な空燃比制御が必要で、このため、空燃比変動が小さく、燃料制御の応答性に優れたインジェクションシステムを搭載した天然ガス自動車の開発が進められている。

【0003】また、天然ガスエンジンに限らず、ガソリンエンジン等においても排気エミッションをよりクリーンにすることが望まれており、そのために、上述した高精度な空燃比制御の他に、制御に用いるガスセンサを、エンジン始動後、より早く作動させることが求められて20いる。図26は、図に示す走行パターンにおいて、センサ素子の活性化時間と排気エミッションの関係を、 $\text{NO}_x$ 排出量を例にとって示したもので、センサ素子の活性化時間を短縮することで排気エミッションが大幅に改善されることがわかる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】空燃比は、排気管内に設置される $\text{O}_2$ センサの出力に基づいてフィードバック制御される。従って、空燃比制御の高精度化には、 $\text{O}_2$ センサの検出精度が、欠くことのできない要素である。30ところが、天然ガスエンジンの空燃比を検出するため、ガソリンエンジン用の $\text{O}_2$ センサをそのまま適用すると、 $\text{O}_2$ センサの出力特性にずれが生じることが判明した。これは、天然ガスはメタン（ $\text{CH}_4$ ）を主成分とするためガソリンに比べて $\text{H}/\text{C}$ 比が大きく、排出ガスに含まれる水素（ $\text{H}_2$ ）の量が多いことに起因し、特に、インジェクションシステムにおいて、顕著に発生する。

【0005】この原因は、吸気通路の上流部でガスを均一に混合した後、燃焼室に吸引するガスマキサーシステム40に対して、燃料制御の応答性を確保するために燃焼室近傍にガスを直接噴射するインジェクションシステムでは、燃焼室内の混合気が不均一になりやすいことにある。このため、燃焼室内の空燃比がリッチな領域において $\text{H}_2$ が多量に発生し、ガスマキサーシステムより排気中の $\text{H}_2$ 濃度が高くなるもので、その結果、センサ出力のずれが拡大する。このように、天然ガスエンジン用の $\text{O}_2$ センサにおいては、空燃比制御を高精度化するために、センサ出力に対する $\text{H}_2$ の影響を排除し、センサ出力のずれを解消することが大きな課題となっている。 50

4

【0006】また、この $\text{O}_2$ センサやより広域の空燃比を検出する空燃比センサは、酸素イオン導電性固体電解質からなる検知素子を用いている。この素子はある程度高温にならないと作動せず、その温度は、例えば、 $\text{O}_2$ センサでは約300℃位、空燃比センサでは約700℃位である。すなわち、センサのより早い作動には、より早く素子を昇温させることが重要で、特に活性化温度の高い空燃比センサにおいて大きな課題となっている。

【0007】しかして、本発明は、排出ガス中の $\text{H}_2$ によるセンサの出力ずれを防止して、検出精度を大きく向上させることができ、例えば、インジェクションシステムの天然ガスエンジンのように、排出ガスに多量の $\text{H}_2$ が含まれる場合においても、高精度な空燃比制御が可能で、排気エミッションを改善することができるガスセンサを実現することを目的とするものである。そして、さらには、速やかに素子を昇温させ、より早くセンサとして作動できるようにすることを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明請求項1の構成のガスセンサは、天然ガスエンジンからの排出ガスに含まれる特定ガス成分を検出するためのガスセンサであり、酸素イオン導電性固体電解質の表面に、上記排出ガスに晒される第1の電極と、基準酸素濃度ガスに晒される第2の電極とを設け、上記第1の電極の表面を覆う多孔質膜を設けてなる。そして、上記多孔質膜の表面に酸化作用を有する触媒層を形成するとともに、該触媒層の全重量に対する触媒の担持量を0.5～2重量%としたことを特徴とするものである。

【0009】天然ガスエンジンからの排出ガスに多量に含まれる水素（ $\text{H}_2$ ）は、低分子量であることから、酸素（ $\text{O}_2$ ）に対し約4倍の拡散速度を有し、上記多孔質膜を通過して第1の電極表面に到達する速度が速いことが、出力ずれの原因になっていると考えられる。これに対し、本発明の構成では、上記多孔質膜の表面に触媒層を設けたので、 $\text{H}_2$ がこの触媒層において酸化されて安定な $\text{H}_2\text{O}$ となる。これにより、センサ出力に対する $\text{H}_2$ の影響を排除することができ、特に、触媒担持量を上記範囲とすることで、出力ずれの防止と応答性とを両立させることができる。

【0010】上記触媒層の全重量に対する触媒の担持量を、請求項1より多い2～5重量%とすることもできる。この時、上記多孔質膜の気孔率は、通常より多い10～25%とする（請求項2）。触媒の担持量を増加するとセンサの応答性が低下する傾向があるが、上記多孔質膜の気孔率を10～25%と、耐久性を損なわない範囲で大きくすることで、応答性を向上させることができる。この場合には、上記触媒の担持量を上記請求項1より多い2～5重量%としても、請求項1の構成と同等の応答性を得ることができ、触媒作用を長期にわたり発揮できる効果がある。

5

【0011】具体的には、上記第1の電極を上記酸素イオン導電性固体電解質の一方の表面に、上記第2の電極を上記酸素イオン導電性固体電解質の他方の表面に設けた構成が考えられる（請求項3）。上記触媒層は、具体的には、多孔質セラミックスに触媒金属を担持してなる（請求項4）。また、上記触媒層を加熱するためのヒータ部材を設けることもでき（請求項5）、触媒を早期に活性温度まで昇温することができる。

【0012】さらに、上記触媒層の表面に、上記触媒層の気孔率よりも大きい気孔率の多孔質層を設けてトラップ層としてもよく（請求項6）、エンジンオイルの燃焼等によって生じるデポジット成分が、上記触媒層やそれよりもさらに内側に侵入するのを防止することができる。また、上記触媒層に直接、排出ガスが衝突しないことで、触媒金属の飛散、触媒層の剥がれ等を防止できる。具体的には、上記トラップ層の気孔率を40～60%とするのがよく（請求項7）、また、上記トラップ層を気孔率を異ならせて複数層で形成してもよい。

【0013】いずれの構成のガスセンサにおいても、上記多孔質膜を上記第1の電極の保護皮膜とし、上記第120の電極と上記第2の電極間に生じる起電力を検出する酸素センサとして用いることができる（請求項8）。また、これらガスセンサは、上記天然ガスエンジンがインジェクションシステムの燃料供給システムを備えている場合に、特に効果的であり（請求項9）、センサの出力ずれの解消に優れた効果を発揮する。

【0014】本発明請求項10の構成のガスセンサは、酸素イオン導電性固体電解質の表面に、内燃機関からの排出ガスに晒される第1の電極と、基準酸素濃度ガスに晒される第2の電極とを設け、上記第1の電極の表面を30覆う多孔質膜よりなる拡散抵抗層を設けて、所定の電圧を印加した時に上記第1の電極と上記第2の電極間を流れる限界電流から空燃比を検出するようになしてあり、かつ上記拡散抵抗層の表面に酸化作用を有する触媒層を形成したものである。

【0015】広域の空燃比センサとして用いられる上記構成のガスセンサにおいても、上記拡散抵抗層の表面に上記触媒層を形成することで、触媒の酸化作用により、上記排出ガス中の $H_2$ 等の影響を排除し、センサの出力ずれを抑制する効果が得られる。また、一般に、限界電40流式の空燃比センサは、 $O_2$ センサに比べて最低作動温度が高く、センサの作動に時間を要するが、上記構成では、酸化作用を有する上記触媒層を素子表面に一体に設けたので、触媒反応により発生する熱で、素子の昇温を補助することができ、より早いセンサの作動が可能である。

【0016】本発明請求項11の構成のガスセンサは、一対のポンプ電極を有するポンプセルと、一対のセンサ電極を有するセンサセルと、これら両セルにより少なくともその二面を覆われてなる室と、上記室内に内燃機関か 50

6

らの排出ガスを導入するための少なくとも1つないしそれ以上の連通孔を設け、上記連通孔の上記排出ガス側または上記連通孔内のいずれか一方あるいはその両方に多孔質膜よりなる拡散抵抗層を設けて、上記センサセルの上記一対の電極間に生じるセンシング電圧が所定の値となるように上記ポンプセルに電圧を印加した時に上記ポンプセルを流れるポンピング電流から空燃比を検出するようになしてあり、かつ上記拡散抵抗層の上記排出ガス側の表面に酸化作用を有する触媒層を形成したものである。

【0017】上記構成の空燃比センサにおいても、上記拡散抵抗層の表面に形成される上記触媒層の作用でセンサの出力ずれを抑制し、また、上記触媒層で発生する熱により素子の昇温を効果的に行って、より早くセンサを作動させることができる。

【0018】本発明請求項12の構成のガスセンサは、一対のポンプ電極を有するポンプセルと、一対のセンサ電極を有するセンサセルと、これら両セルにより少なくともその二面を覆われてなる室と、上記室内に内燃機関からの排出ガスを導入するための少なくとも1つないしそれ以上の拡散抵抗作用を有するピンホールを設けて、上記センサセルの上記一対の電極間に生じるセンシング電圧が所定の値となるように上記ポンプセルに電圧を印加した時に上記ポンプセルを流れるポンピング電流から空燃比を検出するようになしてあり、かつ上記ピンホールの上記排出ガス側を覆って酸化作用を有する触媒層を形成したものである。

【0019】上記拡散抵抗層の代わりに拡散抵抗作用を有するピンホールを設けてもよく、このような構成の空燃比センサにおいても、上記ピンホールを覆って形成される上記触媒層の作用でセンサの出力ずれを抑制し、また、上記触媒層で発生する熱で早いセンサの作動が可能となる。

【0020】本発明請求項13の構成のガスセンサは、一対のポンプ電極を有するポンプセルと、一対のセンサ電極を有するセンサセルと、これら両セルにより少なくともその二面を覆われてなる室と、上記室内に内燃機関からの排出ガスを導入するための少なくとも1つないしそれ以上の拡散抵抗手段を設けて、上記センサセルの上記一対の電極間に生じるセンシング電圧が所定の値となるように上記ポンプセルに電圧を印加した時に上記ポンプセルを流れるポンピング電流から空燃比を検出するようになしてあり、かつ上記拡散抵抗手段の上記室側の端部と上記室内に露出する上記センサ電極の間に酸化作用を有する触媒層を形成したものである。

【0021】拡散抵抗層またはピンホール等よりなる上記拡散抵抗手段を介して、上記室内に排出ガスが導入される構成の空燃比センサにおいて、上記室側に上記触媒層を設けることもできる。この時、上記触媒層を、上記拡散抵抗手段の上記室側の端部から上記センサ電極の間

7

に設けることで同様の効果が得られる。

【0022】上記請求項10～13の構成のガスセンサにおいて、好ましくは、上記触媒層における触媒の担持量を、該触媒層の全重量に対し0.5～2重量%とする（請求項14）。この時、上記請求項1と同様の理由で、センサの出力ずれを効果的に抑制し、かつ応答性を確保することができる。また、適用される上記内燃機関がインジェクションシステムの燃料供給システムである場合に（請求項15）、センサの出力ずれの抑制効果が大きい。特に、上記内燃機関が天然ガスエンジンである10場合（請求項16）、センサ出力に対する $H_2$ の影響が大きいので、出力ずれの解消に優れた効果を発揮する。また、天然ガスエンジンはガソリンエンジンに比べて排出ガスの温度が低く、活性化に時間がかかるので、上記触媒層による昇温補助効果が大きい。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明を天然ガスエンジンの空燃比を制御するために用いられる $O_2$ センサに適用した例について説明する。図2は、 $O_2$ センサの全体構成を示すもので、図略の天然ガスエンジンの排気管壁に20取り付けられる筒状ハウジング1と、その内部に挿通保持されるガス検出素子2とを有している。筒状ハウジング1は中央部外周に突設したフランジ部11を排気管壁に当接し、その下方に形成したねじ部にて天然ガスエンジンの排気管壁に取り付けられるようになしてある。ガス検出素子2は試験管状で、その下端部は上記ハウジング1より突出して排気管内に位置しており、ハウジング1下端に固定されるカバー体3内に収容されている。カバー体3は二重筒状で、内外筒の側面に複数のガス流通孔31、32を有し、このガス流通孔31、32を介し30てガス検出素子2に天然ガスエンジンの排出ガスが導入されるようになしてある。

【0024】上記ハウジング1の上方には、上記ガス検出素子2の上部外周を覆う筒状カバー12が配設されている。該筒状カバー12は、上記ハウジング1上端に固定される下部カバー121と、その上半部にかしめ固定される上部カバー122を有し、該上部カバー122の上半部外周は筒状部材123で覆われて二重構造となっている。上部カバー122の上端開口はゴムブッシュ13で封止され、このゴムブッシュ13を貫通して、上記40ガス検出素子2の出力を取り出すためのリード線4が外部に延びている。上記上部カバー122および上記筒状部材123には、側部の対向位置に複数の大気孔124、125がそれぞれ形成してあり、これら大気孔124、125を介して導入される大気が、基準酸素濃度ガスとして上記ガス検出素子2の中空部内に導入される構成となしてある。なお、上記大気孔124、125の形成位置において、上部カバー122および筒状部材123の間には防水のために澆水性のフィルタ14が配設してある。

8

【0025】上記ガス検出素子2は、図1に示すように、試験管状に成形したジルコニア等の酸素イオン導電性固体電解質21と、その内周面に沿って設けた第1の電極たる内側電極22、外周面に沿って設けた第2の電極たる外側電極23を有している。これら電極22、23は、例えば白金(Pt)等よりなり、蒸着等、通常の手段で形成される。上記電極22、23は、上記酸素イオン導電性固体電解質21表面に押圧接触する出力金属端子41、42を通じてリード線4に接続される（図2参照）。

【0026】上記外側電極23の外表面には多孔質膜たる保護皮膜24が形成されており、外側電極23表面を排気中の有害物質から保護している。該保護皮膜24は、多孔質のセラミックス、例えばスピネル( $MgO \cdot Al_2O_3$ )等よりなり、この粉末を溶射原料としてプラズマ溶射することによって形成される。保護皮膜24は、通常、気孔率が7～10%となるように調整される。ただし、応答性を重視する場合には気孔率を10%より大きくすることもでき、一般に、耐久性を保持するために必要とされる気孔率25%以下の範囲で用途に応じ適宜決定する。なお、気孔率は、溶射原料の粒度、溶射パワー等により調整することができ、粒度を大きく、または溶射パワーを小さくすると気孔率は大きくなる。

【0027】本発明の特徴は、上記保護皮膜24の外表面を、酸化作用を有する触媒層5で被覆したことにある。上記触媒層5は、多孔質のセラミックス、例えばアルミナ( $\gamma-Al_2O_3$ や $\theta-Al_2O_3$ 等)に、触媒金属(Pt、Pt-Rh等)を担持させてなり、排出ガスに含まれる $H_2$ を保護皮膜24に達する前に酸化することで、センサの出力ずれを防止することができる。ここで、触媒層5の気孔率は、応答性を確保するために、上記保護皮膜24より大きくするのがよく、少なくとも10%以上、好ましくは20%以上とすることが望ましく、さらに望ましくは、20～50%である。上記触媒層5の形成方法としては、例えば、 $Al_2O_3$ 、触媒、分散材、バインダ等をスラリー化した溶液の中に浸漬して保護皮膜24上に触媒を含む層を形成し、さらに500℃程度で焼き付ける等の方法を採用することができる。

【0028】上記触媒金属の担持量は、上記触媒層5の全重量に対して、0.5重量%以上とすれば、上述したセンサの出力ずれに対し、十分な効果が得られる。触媒性能を長期間維持するには、触媒金属の担持量を多くするのがよいが、一方、担持量が多くなると応答性が低下する傾向にある。このため、上記保護皮膜24の気孔率が通常の7～10%の範囲である場合には、触媒金属の担持量は2重量%以下とすることが望ましい。上記保護皮膜24の気孔率がこれより大きい場合には、応答性が大きく低下しないため、触媒金属の担持量を増加させることができる。具体的には、上記保護皮膜24の気孔率

9

が10～25%の時、触媒金属の担持量を2～5重量%とすることが望ましい。この触媒担持量および気孔率と、出力特性、応答性との関係については後述する。

【0029】なお、これら各層の膜厚は、センサ出力の安定性、機械的強度、応答性等を考慮すると、保護皮膜24の膜厚を、通常、100～150 $\mu$ m、触媒層5の膜厚を、通常、10～50 $\mu$ m程度の範囲とすることが望ましい。また、図1に示されるような試験管状の素子2に触媒層5を形成する場合、例えば、素子の体格が外径6mmで、先端から20mm付近までの範囲に、気孔率40～50%程度で膜厚20 $\mu$ m程度の触媒層5を形成すると、その塗布重量は15mg程度となる。

【0030】次に、上記構成のO<sub>2</sub>センサにおける上記触媒層5の作用について説明する。図1においてガス検出素子2の外側電極23には、上記触媒層5、保護皮膜24を通過した排出ガスが、内側電極22には大気が導入されるようになってある。この時、酸素イオン導電性固体電解質21には、これら内側電極23と外側電極22の酸素濃度差に応じた起電力が生じ、そのセンサ出力は、図3に理論値として示すように、空気過剰率( $\lambda$ )20=1.0で出力が急変するはずである。

【0031】ところが、天然ガスエンジンの排気中には、ガソリンエンジンの2～3倍のH<sub>2</sub>が存在しており、この影響で、上記触媒層5を設けない従来構成では、図3に示すように、センサ出力が急変する空気過剰率( $\lambda$ )がリーン側にシフトする。これは、H<sub>2</sub>がO<sub>2</sub>に比べて分子量が小さく拡散速度がO<sub>2</sub>の約4倍にもなるからで、H<sub>2</sub>は保護皮膜24をO<sub>2</sub>より早く通過して外側電極23の表面に到達し、外側電極23は実際よりもH<sub>2</sub>リッチな状態となる。このため、外側電極23の表面においてO<sub>2</sub>不足が生じ、O<sub>2</sub>センサの出力特性は、理論値に対し、出力急変点がリーン側にずれる。その結果、従来構成では、空燃比の適正な制御がなされず、排気エミッションが悪化するおそれがある。

【0032】これに対し、上記触媒層5を設けた上記図1の構成における、触媒担持量とセンサ出力のずれ量の関係を図4(上段)に示す。これは、触媒担持量を増加していった時に、センサ出力が0.5Vまで変化した時の空気過剰率( $\lambda$ )を調べたもので、保護皮膜24の気孔率は8容量%とした。図のように、触媒担持量が増加するに従い、センサ出力が急変する空気過剰率( $\lambda$ )が理論値の1に近づいており、触媒担持量が0.5重量%以上で空気過剰率( $\lambda$ )はほぼ1となる。このメカニズムを図5の模式図を用いて説明する。本発明の構成では、図5のように、多孔質の保護皮膜24の表面を、これより気孔率の大きい触媒層5が覆っている。触媒層5では、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の細粒子2a表面に触媒金属2bが担持されており、排出ガスが触媒層5を通過すると、排出ガス中のH<sub>2</sub>がこの触媒金属2bによって酸化され、すなわち、下記式で示される反応が促進され、2H<sub>2</sub>

10

2 + O<sub>2</sub> → 2H<sub>2</sub>O その結果として生成するH<sub>2</sub>Oは、安定であるため、外側電極23に到達してもセンサ出力が急変する値には影響しない。特に、触媒担持量0.5重量%以上ではH<sub>2</sub>が完全に酸化され、センサ出力に対するH<sub>2</sub>の影響を排除できるものと考えられる。

【0033】一方、センサ出力の急変点は、触媒担持量0.5重量%以上の範囲でほぼ一定となるが、図4の下段に示すように、触媒担持量が2重量%を越えた付近からセンサの応答時間が増大し、触媒担持量の増加とともに、センサ出力の応答性は低下する。この原因の1つは、触媒金属のHC、COに対する吸着作用によるものと考えられる。つまり、触媒は活性の高いガスから順に作用するため、触媒担持量2重量%以下の低担持量域では、水素に主に作用する。ところが、触媒担持量が増加すると、他の未燃ガス成分であるHC、COにも触媒が作用し、これらのガスとO<sub>2</sub>との反応により応答遅れが生じると推測される。また、他の原因として触媒金属の増加による目詰まりが生じやすくなることが挙げられる。

【0034】以上の結果から、触媒担持量を0.5～2重量%の範囲とすれば、応答性を低下させることなく、触媒作用を効果的に発揮し、天然ガスエンジンで問題となるO<sub>2</sub>センサの出力ずれを抑制することができるがわかる。

【0035】次に、保護皮膜の気孔率と応答性の関係について図6により説明する。上記のように触媒担持量を0.5～2重量%の範囲としたO<sub>2</sub>センサは、使用環境があまり厳しくない場合には、上記効果を比較的長期にわたって発揮することが可能である。しかしながら、使用環境が厳しい場合(高温、ガス量大)には、使用年数が増すと触媒金属の剥離、凝集等によって初期の性能を維持できなくなるおそれがある。この経年劣化を考慮すると、触媒担持量を上記範囲より多く担持することが望ましい。上記構成のO<sub>2</sub>センサでは、上述したように、触媒担持量を増加すると応答性が低下するが、以下に示すように、これを保護皮膜24の気孔率を調整することで解決することが可能である。

【0036】上記図4の結果は、保護皮膜24の気孔率を従来のガソリンエンジン用のO<sub>2</sub>センサにおいて通常設定される8%として行ったものである。ところが、ガソリンエンジンに対し、天然ガスエンジンは排気中の被毒成分(イオウ分等)、カーボン粒子、未燃成分(HC)の量が少ないこと、高オクタン化で、点火時期を進角できるため、排気温度が低下するといった特徴がある。このため、保護皮膜の気孔率を10%以上としても、ガソリンエンジン用のO<sub>2</sub>センサと同等の耐久性が得られる。

【0037】図6は、触媒担持量と応答時間の関係を、保護皮膜24の気孔率が8%の場合、20%の場合とで比較した結果である。図のように、保護皮膜の気孔率が

11

増すことで応答時間は約半分に短縮されており、触媒担持量が2重量%を越えても応答時間は気孔率8%における最小応答時間(200ms)以下である。つまり、応答時間が200msとなる3.5重量%まで、触媒担持量を増加しても同等の応答性が得られることがわかる。上記保護皮膜24の気孔率をさらに大きくすれば、触媒担持量の上限値はさらに上昇し、その関係は図7のようになる。そこで、上記保護皮膜24の耐久性を考慮してその気孔率の上限値を25%とすると、これに対応する触媒担持量の上限値は5重量%となる。

【0038】以上の結果から、上記保護皮膜の気孔率を10%以上とした場合には、触媒担持量を2重量%以上担持させることが可能である。詳しくは、上記保護皮膜24の気孔率を10~25%、触媒担持量を2~5重量%とすることで、耐久性及び応答性とを両立させ、しかも長期使用による触媒作用の低下を防止することが可能である。

【0039】図8に本発明の第2の実施の形態を示す。本実施の形態は、上記図1の構成のO<sub>2</sub>センサにおける、酸素イオン導電性固体電解質21の中空部内に、センサ加熱用のヒータ部材たるヒータ6を配設したものである。その他の構成は上記第1の実施の形態と同様である。ヒータ6は棒状、板状または管状等の形状とした絶縁体、例えばAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の内部に、タングステン(W)、モリブデン(Mo)等の発熱体を埋設してなり、該発熱体はリード線を介して外部電源に接続されている。ヒータ6に供給する電力は、酸素イオン導電性固体電解質21の温度が活性温度、通常、300℃以上になるように、エンジン条件に応じて予め作成したマップによって制御するか、あるいはヒータ6の発熱体の抵抗30値をもとにフィードバック制御する。

【0040】上記構成によれば、ヒータ6を設けることにより、エンジンの冷間始動時や低負荷時の排気温度が低い条件でも、触媒層の水素除去能力を確保することができるため、より広い範囲においてセンサ出力のずれを防止することができる。

【0041】図9に本発明の第3の実施の形態を示す。本実施の形態の特徴は、上記各実施の形態のO<sub>2</sub>センサ構成に加えて、触媒層5の外側を覆って多孔質層よりなるトラップ層7を設けたことにある。その他の構成は上記第1の実施の形態と同様である。トラップ層7は多孔質のセラミックス、例えばAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等よりなり、その気孔率は、触媒層5の気孔率より大きく、通常、20%以上とすることが望ましい。より好ましくは、40~60%の範囲とする。このトラップ層7を設けることにより、エンジンオイルの燃焼等によって生じるデポジット成分が触媒層5を通過して、さらに保護皮膜24内に侵入することを防止することができる。よって、保護皮膜24の目詰まりを防ぎ、また、触媒層5へ排気が直接導入されるのを抑制して、触媒金属の飛散や触媒層5の剥

12

がれを防止することができる。トラップ層7を、気孔率の異なる複数の多孔質層を積層して形成してもよい。

【0042】図10に本発明の第4の実施の形態を示す。本実施の形態は、拡散抵抗層を有する限界電流式の空燃比センサに本発明を適用したものである。より広域の空燃比を検出する空燃比センサにおいても、天然ガスエンジンに使用することで出力ずれの問題が生じ、これを同様の手段で解決することができる。なお、空燃比センサの全体構成は図2に示したO<sub>2</sub>センサ構成とほぼ同様であり、以下、相違点について説明する。

【0043】図10は空燃比センサに用いられるガス検出素子2の主要部を示すもので、試験管状に成形したジルコニア等の酸素イオン導電性固体電解質25には、内周面に沿って、Pt等よりなる第1の電極たる内側電極26が形成されている。また、酸素イオン導電性固体電解質25の外周面には、先端部近傍において、Pt等よりなる第2の電極たる外側電極27が所定幅で設けられている。上記内側電極26、外側電極27は、酸素イオン導電性固体電解質21表面に押圧接触した金属端子を通じて外部へ延びるリード線(図略)に接続される。上記ガス検出素子2の中空部内には、素子加熱用の棒状のヒータ6が収容されている。該ヒータ6はリード線により外部の電源に接続されている。

【0044】上記外側電極27の表面、および上記固体電解質25の外表面には、多孔質膜たる拡散抵抗層28が形成されている。拡散抵抗層28は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の多孔質セラミックスからなり、その気孔率は、通常、2~7%となるように形成される。また、拡散抵抗層28の厚みは、通常、400~700μm程度の範囲で形成される。

【0045】上記拡散抵抗層28の外表面は、酸化作用を有する触媒層5で被覆される。上記触媒層5は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の多孔質セラミックスに、Pt、Pt-Rh等の触媒金属を担持してなり、拡散抵抗層28を通過する前に、排出ガスに含まれるH<sub>2</sub>を酸化してセンサの出力ずれを防止する。ここで、触媒層5の気孔率は、応答性を確保するために、少なくとも10%以上、好ましくは20%以上とする。触媒金属の担持量は、O<sub>2</sub>センサ同様、上記触媒層5の全重量に対して、0.5重量%以上とすることでセンサの出力ずれに対し十分な効果が得られる。また、応答性を確保するために、触媒金属の担持量を2重量%以下とするのがよい。上記触媒層5の膜厚は、通常、10~50μm程度とすることが望ましい。

【0046】次に、上記構成の空燃比センサの検出原理について説明する。図11(a)において、酸素濃度検出素子2の両面に設けた内側電極26、外側電極27間に電圧V<sub>0</sub>を印加すると、両電極26、27間の酸素濃度差に応じて、酸素イオン導電性固体電解質21内を酸素イオン(O<sub>2</sub><sup>-</sup>)が移動する。よって、両電極26、27間に、空気過剰率(λ)=1で生じる起電力に相当



13

する電圧 0.5 V (図 11 (b) 参照) を逆向きに印加した時に、両電極 26、27 間を流れる限界電流値から空燃比を検出することができる。

【0047】この電流は、ストイキ (理論空燃比) 時には、素子の起電力が印加電圧と釣り合うため 0 となり

(図 11 (d))、リーン時には素子の起電力が 0 となるため、印加電圧により、拡散抵抗層 28 を通過して外側電極 27 に達した排出ガス中の酸素が、酸素イオン導電性固体電解質 25 内を通過して内側電極 26 に至り、+ 電流を生じる (図 11 (e)) また、リッチ時には素子 10 の起電力が 1 V となるため、印加電圧との差により内側電極 26 から外側電極 27 へ向けて酸素が移動し、- 電流を生じる (図 11 (c))。この時流れる電流は、リーン時には拡散抵抗層 28 を通る  $O_2$  量、リッチ時は拡散抵抗層 28 を通る  $H_2$ 、 $CO_2$  量によって決まるため、天然ガスエンジンのように排気中に  $H_2$  が多く存在すると、同じ空燃比であっても電流値が異なってくる。

【0048】図 12 に、天然ガスエンジンの排気管内に設置される三元触媒の上流、下流位置における空気過剰率 ( $\lambda$ ) と限界電流値の関係を示す。図のように、ストイキからリッチ領域では、排出ガス中の  $H_2$  量が急激に増加するため (図 13)、センサの外側電極 27 近傍で  $H_2$  リッチとなり、センサ出力がリッチ側にシフトする。本発明は、この出力ずれを、 $O_2$  センサの場合と同様、上記触媒層 5 を設けることにより解決するものである。図 13 の上段は、触媒担持量を増加していった時の、空気過剰率 ( $\lambda$ ) = 1 での出力電流の変化を、下段にはセンサの応答時間の変化を示すもので、触媒担持量の増加とともに、出力電流も増加し、0.5 重量% 以上ではほぼ 0 となる。これは、触媒担持量 0.5 重量% 以上 30 で、出力ずれの原因となる  $H_2$  を完全に除去できることを意味する。また、応答性は、2 重量% を越えると低下する。以上のことから、触媒担持量 0.5 重量% ~ 2 重量% の範囲とすることで、センサの出力ずれの抑制と応答性を両立することが可能となる。

【0049】さらに、天然ガスエンジンでは、トルク向上のため、点火時期を進角する場合が多いことから排気温度がガソリンエンジンに比べて低い。このため、素子温度が活性化温度に達するのに時間がかかり、制御開始が遅れて制御性が低下する懸念があった。特に、限界電流式の空燃比センサでは、最低作動温度が約 300℃ 程度である  $O_2$  センサに対し約 700℃ 程度と高いため、昇温に時間を要し、素子加熱用として設置されるヒータ 6 に要求される電力量も大きくなる。しかも、図 10 のように、試験管状のガス検出素子 2 の中空部内にヒータ 6 を配設する場合、ヒータと素子が別体で伝熱効率が悪いいため、消費電力量が大きくなりやすい、といった問題があったが、これらの問題についても触媒層 5 を設けることで解決することができる。すなわち、触媒層 5 において  $H_2$  が酸化反応する際に発生する熱で、上記ガス検

14

出素子 2 の昇温を補助することができ、しかも、触媒層 5 はガス検出素子 2 と一体に設けられるので、伝熱効率が低い。よって、活性化時間を大きく短縮することができ、より早い作動が可能になるので、上記図 26 に示したように排気エミッションを低減する効果が得られる。また、ヒータの消費電力を低減し、ヒータ寿命を向上させることができる。

【0050】触媒層 5 による効果を図 15 に示す。触媒層 5 を設けない場合、排気温度が低いガソリンエンジンに比べて低い天然ガスエンジン (CNG) では、始動開始からの素子温度の上昇が遅く、素子温度 700℃ に達するまでの時間は、ガソリンエンジンの 10 秒に対し、15 秒となっている。一方、触媒層 5 を設けた場合は、素子温度 300℃ 付近から温度上昇が促進され、結果としてガソリンエンジンと同等の活性化時間となっている。つまり、触媒層 5 を設けることで、活性化時間を大幅に短縮することができる。なお、この昇温効果は、排気温度が低い天然ガスエンジンでより効果的に発揮されるが、天然ガスエンジンに限らず、ガソリンエンジン等においてももちろん有効であり、触媒層 5 を設けることで、より早いセンサの作動が可能になる。

【0051】以上のように、上記構成によれば、センサ出力ずれのない、検出精度に優れた天然ガスエンジン用の空燃比センサを実現できる。また、センサを早期に活性化することができる。よって、これを、例えばインジェクションシステムの天然ガスエンジンに用いることで、空燃比制御を高精度に行い、排気エミッションを改善することができるので、例えば、米国における新たな排出ガス規制等に対しても、十分対応が可能であり、より広範な地域での活用が期待できる。なお、上記構成の空燃比センサに、図 9 に示したトラップ層を設けることもでき、同様の効果が得られる。

【0052】上記各実施の形態では、ガス検出素子 2 として、試験管状の酸素イオン導電性固体電解質の内外周面に第 1 の電極、第 2 の電極を形成した例について説明したが、ガス検出素子 2 の形状は、これに限定されるものではなく、図 16 に示す本発明の第 5 の実施の形態のように積層構造としてもよい。図中、平板状の酸素イオン導電性固体電解質 81 の上下表面の対向位置に、第 1 の電極 82、第 2 の電極 83 が形成してあり、排気側の第 1 の電極 82 上には保護皮膜または拡散抵抗層となる多孔質膜 84 を介して触媒層 5 が形成されている。大気側の第 2 の電極 83 の下面には、大気室 85a およびこれに連通する大気通路 85b を形成するための平板状支持体 85 が積層される。該支持体 85 の下面にはさらにヒータ 86、絶縁シート 87 が積層配設される。このようなガス検出素子 2 を上記  $O_2$  センサ、空燃比センサに適用することもでき、同様の効果が得られる。

【0053】図 17 に本発明の第 6 の実施の形態を示す。本実施の形態は、2 セル式の空燃比センサに本発明

15

を適用したものである。本実施の形態の全体構成は、図 10 に示した空燃比センサとほぼ同様であり、以下、相違点であるガス検出素子 2 の形状について説明する。図 17 (a)、(b) において、ガス検出素子 2 は、平板状の酸素イオン導電性固体電解質 91c の上下表面に一对のポンプ電極 91a、91b を形成したポンプセル 91 と、平板状の酸素イオン導電性固体電解質 92c の上下表面に一对のセンサ電極 92a、92b を有するセンサセル 92 を、スペーサ 93 を介して積層してなる。スペーサ 93 内には、両セル 91、92 によりその上下二面を覆われてなる排出ガス室 A が形成され、この排出ガス室 A にポンプ電極 91b とセンサ電極 92a が露出している。センサセル 92 の下方には、スペーサ 94 を介して両セル 91、92 を加熱するためのヒータ電極 95a を備えたヒータ部 95 が積層されている。スペーサ 94 内には、基準酸素濃度ガスである大気を導入される大気室 B が形成され、センサ電極 92b が露出している。なお、図 17 (a) において、91d は通電用のリード線である。

【0054】ポンプセル 91 には、一对のポンプ電極 91a、91b を貫通する連通孔 96 が形成され、該連通孔 96 を介して排出ガス室 A に排出ガスが導入されるようになしてある。排出ガスに露出するポンプセル 91 の上面には、連通孔 96 の排出ガス側およびポンプ電極 91a を覆って拡散抵抗層 97 が形成され、さらにその表面には酸化作用を有する触媒層 5 が形成してある。これら拡散抵抗層 97、触媒層 5 の構成は、図 10 に示した空燃比センサと同様であり、触媒層 5 の触媒担持量を 0.5~2 重量% とすることで応答性を確保しつつセンサの出力ずれを防止することができる。

【0055】上記構成の 2 セル式の空燃比センサの検出原理について説明する。センサセル 92 の一对のセンサ電極 92a、92b は、それぞれ排出ガスが導入される排出ガス室 A、大気を導入される大気室 B に露出しており、一对のセンサ電極 92a、92b 間には、これらガス中の酸素濃度差に応じた起電力が発生する。よって、一对のセンサ電極 92a、92b 間に生じるセンシング電圧が一定の値となるように、つまり、排出ガス室 A 内の酸素濃度が所定の濃度となるように、ポンプ電極 91a のリード線 91d および図示されないポンプ電極 91b のリード線を介してポンプセル 91 に電圧を印加すると、これに応じて酸素イオンが固体電解質 91c 内を移動する。この時、ポンプセル 91 を流れるポンピング電流が排出ガス中の酸素濃度に相関し、このポンピング電流を測定することで空燃比を検出することができる。

【0056】2 セル式の空燃比センサにおいても、天然ガスエンジンのように排気中に  $H_2$  が多く存在すると、センサの出力にずれが生じる問題があるが、拡散抵抗層 97 の表面に触媒層 5 を形成しておくことで、排出ガス室 A 内に導入される排出ガス中の  $H_2$  を除去して、出力

16

ずれを防止することができる。また、ヒータ部 95 とポンプセル 91 とが離れているため、ヒータ部 95 の熱がポンプセル 91 に伝わりにくい問題があったが、触媒層 5 で発生する熱によりポンプセル 91 の昇温が効率よくなされるため、活性化時間が短縮され、より早い作動が可能になる。よって、排気エミッションやヒータ電力を低減する同様の効果が得られる。

【0057】上記図 17 の構成では、拡散抵抗層 97 を連通孔 96 の排出ガス側に形成したが、図 18 に示す本発明の第 7 の実施の形態のように、拡散抵抗層 97 を連通孔 96 内に形成し、その排出ガス側の表面を覆うように触媒層 5 を形成することもできる。また、図 19 に示す本発明の第 8 の実施の形態のように、拡散抵抗層 97 に代えて、同様の拡散抵抗作用を有するピンホール 98 を設けることもでき、その排出ガス側に触媒層 5 を形成することで同様の効果が得られる。あるいは、図 20 に示す本発明の第 9 の実施の形態のように、ピンホール 98 を設けた構成において、触媒層 5 を排出ガス室 A に露出するセンサ電極 92a の表面に形成してもよい。このように触媒層 5 を上記排出ガス室 A 側に設けることもでき、その場合、ピンホール 98 の上記排出ガス室 A 側の端部からポンプ電極 91a に至る間であれば形成位置は特に制限されない。ピンホール 98 に限らず、他の拡散抵抗手段である拡散抵抗層 97 を設けた構成において、触媒層 5 を排出ガス室 A 側に形成することもできる。

【0058】さらに、図 21 に示す本発明の第 10 の実施の形態のように、排出ガス室 A に排出ガスを導入するための連通孔 96 を複数、形成することもできる。また、本実施の形態では、大気室 B を、排出ガス室 A と同じスペーサ 93 内に形成しており、素子構成がよりコンパクトにできる。図 22 に示す本発明の第 11 の実施の形態のように、複数の連通孔 96 をポンプ電極 91a の周囲に形成してもよい。上記各実施の形態では、ポンプセル 91 とセンサセル 92 で排出ガス室 A の上下面を構成しているが、図 23 に示す本発明の第 12 の実施の形態のように、ポンプセル 91 が排出ガス室 A の側面を構成するように配置してもよい。本実施の形態では、連通孔 96 を排出ガス室 A の上面に形成し、その表面を覆って触媒層 5 を設けている。

【0059】2 セル式の空燃比センサにおいても、図 24 に示す本発明の第 13 の実施の形態のように、触媒層 5 の表面にトラップ層 7 を設けることもできる。ここでは、図 21 の構成を基本構成としているが、他の構成にトラップ層 7 を設けた構成とすることもできる。図 25 (a)~(c) は本発明の第 14 の実施の形態で、図のように、ポンプセル 91 とセンサセル 92 で覆われる上下面を除く上記排出ガス室 A の両側面に、拡散抵抗層 97 を形成し、その外表面を覆って触媒層 5 を設けてもよい。また、ここではヒータ部 95 をポンプセル 91 側にスペーサ 100 を介して間隔をおいて対向配設してお

17

り、ポンプセル91が昇温しやすいようにしている。

【0060】上記各実施の形態では、本発明を天然ガスエンジンの空燃比制御用 $O_2$  センサ、天然ガスエンジンまたはガソリンエンジン用の広域空燃比センサに適用した例について説明したが、本発明はこれら用途に限定されるものではなく、ガス中の酸素濃度の変化から間接的に検出可能な他のガス成分を検出するためのガスセンサ等のいずれにも適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施の形態を示す $O_2$  センサの10 主要部拡大断面図である。

【図2】第1の実施の形態の $O_2$  センサの全体断面図である。

【図3】天然ガスエンジンでのセンサ出力特性を示す図である。

【図4】 $O_2$  センサの触媒担持量とセンサ出力、応答性との関係を示す図である。

【図5】第1の実施の形態の $O_2$  センサの主要部断面を模式的に示す図である。

【図6】保護皮膜の気孔率と触媒担持量、応答性の関係20を示す図である。

【図7】保護皮膜の気孔率、触媒担持量と耐久性、応答性の関係を示す図である。

【図8】(a)は本発明の第2の実施の形態を示す $O_2$  センサの全体断面図、(b)は $O_2$  センサの主要部拡大断面図である。

【図9】本発明の第3の実施の形態を示す $O_2$  センサの主要部拡大断面図である。

【図10】本発明の第4の実施の形態を示す広域空燃比センサの主要部拡大断面図である。 30

【図11】(a)～(e)は広域空燃比センサの検出原理を説明するための図である。

【図12】広域空燃比センサの出力特性図である。

【図13】広域空燃比センサの触媒担持量とセンサ出力、応答性との関係を示す図である。

【図14】天然ガスエンジンでの空燃比と水素生成量の関係を示す図である。

【図15】触媒層の有無と素子温度の関係を示す図である。

【図16】(a)は本発明の第5の実施の形態における40 ガス検出素子の積層構造を示す展開図、(b)は(a)のA-A線断面図である。

【図17】(a)は本発明の第6の実施の形態を示す広域空燃比センサの主要部斜視図、(b)は(a)のB-B線断面図である。

【図18】本発明の第7の実施の形態を示す広域空燃比センサの主要部拡大断面図である。

【図19】本発明の第8の実施の形態を示す広域空燃比センサの主要部拡大断面図である。

【図20】本発明の第9の実施の形態を示す広域空燃比センサの主要部拡大断面図である。

【図21】(a)は本発明の第10の実施の形態を示す広域空燃比センサの主要部拡大図、(b)は主要部拡大断面図である。

【図22】(a)は本発明の第11の実施の形態を示す広域空燃比センサの主要部拡大図、(b)は主要部拡大断面図である。

【図23】本発明の第12の実施の形態を示す広域空燃比センサの主要部拡大断面図である。

【図24】(a)は本発明の第13の実施の形態を示す広域空燃比センサの主要部拡大図、(b)は主要部拡大断面図である。

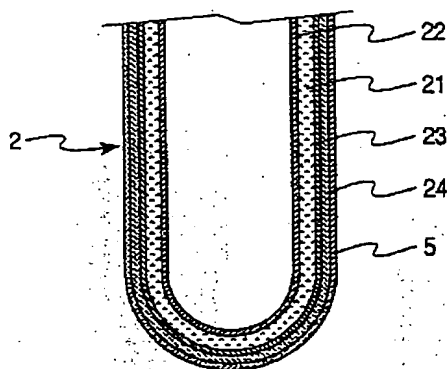
【図25】(a)および(b)は本発明の第14の実施の形態を示す広域空燃比センサの主要部斜視図、(c)は(b)のC-C線断面図である。

【図26】素子活性化時間と排気エミッションの関係を示す図である。

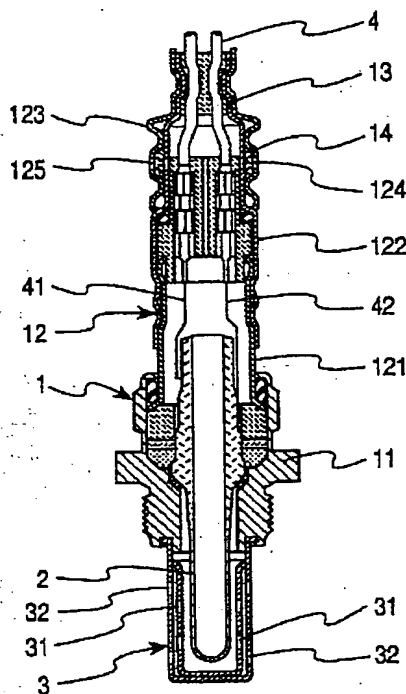
【符号の説明】

- 1   ハウジング
- 11   フランジ
- 12   筒状部材
- 2   ガス検出素子
- 21   酸素イオン導電性固体電解質
- 22   内側電極(第1の電極)
- 23   外側電極(第2の電極)
- 24   保護皮膜(多孔質膜)
- 25   酸素イオン導電性固体電解質
- 26   内側電極(第1の電極)
- 27   外側電極(第2の電極)
- 28   拡散抵抗層(多孔質膜)
- 3   カバー体
- 4   リード線
- 5   触媒層
- 6   ヒータ(ヒータ部材)
- 7   トラップ層
- 91   ポンプセル
- 91a、91b   一対のポンプ電極
- 91c   酸素導電性固体電解質
- 92   センサセル
- 92a、92b   一対のポンプ電極
- 92c   酸素導電性固体電解質
- 95   ヒータ部
- 96   連通孔
- 97   拡散抵抗層
- 98   ピンホール
- A   排出ガス室(室)
- B   大気室

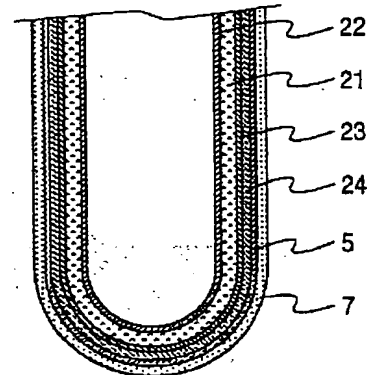
【図 1】



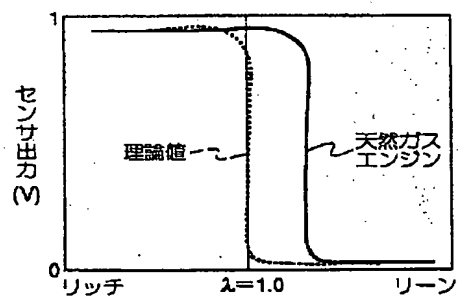
【図 2】



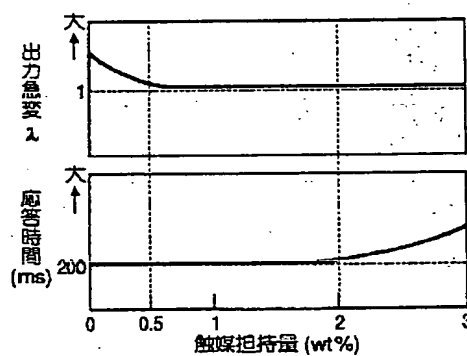
【図 9】



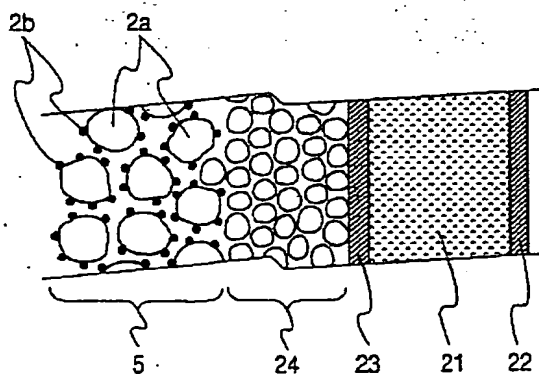
【図 3】



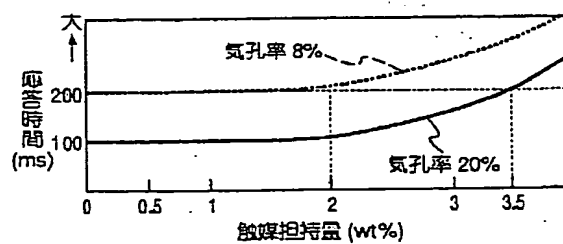
【図 4】



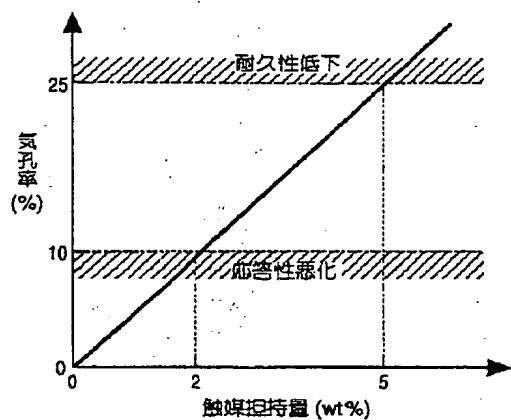
【図 5】



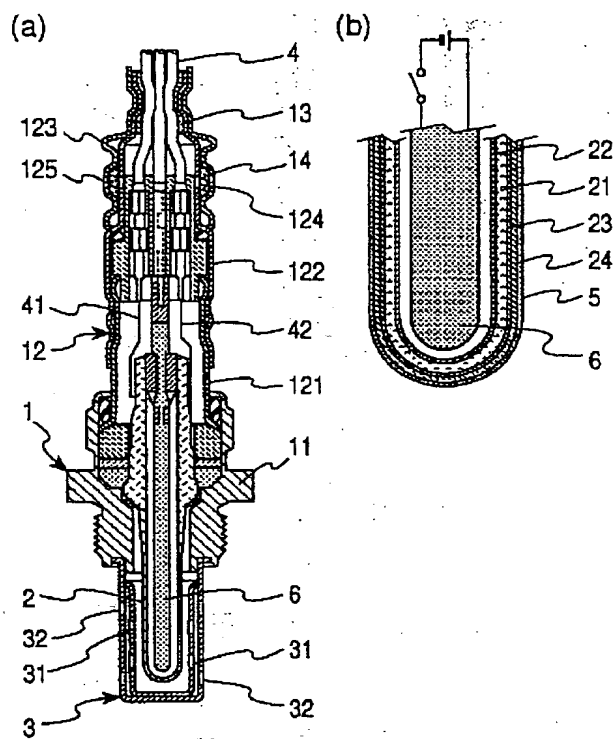
【図 6】



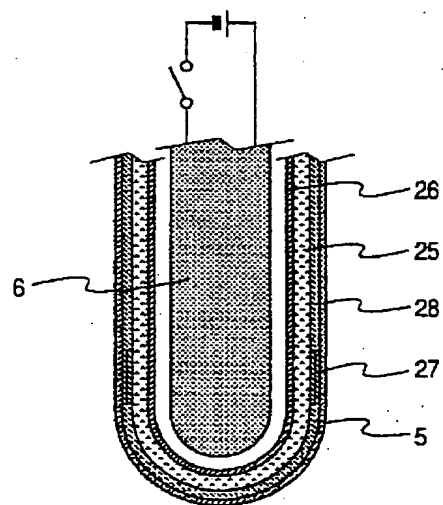
【図 7】



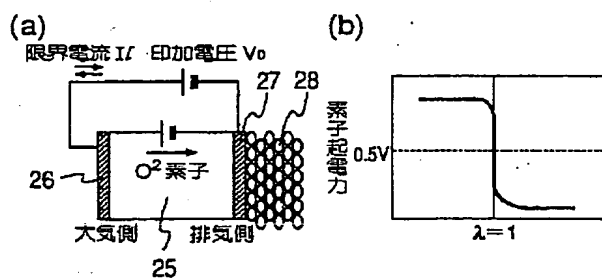
【図 8】



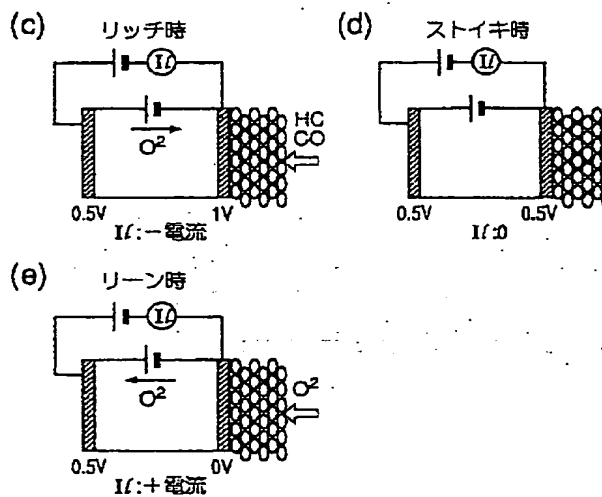
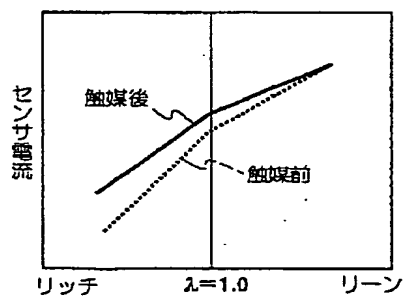
【図 10】



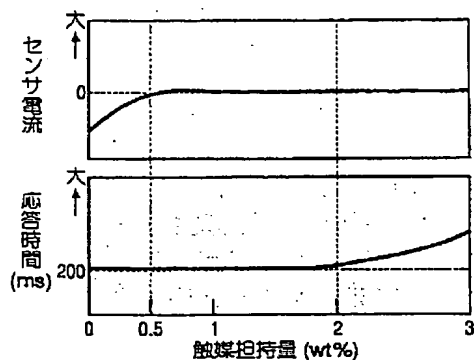
【図 11】



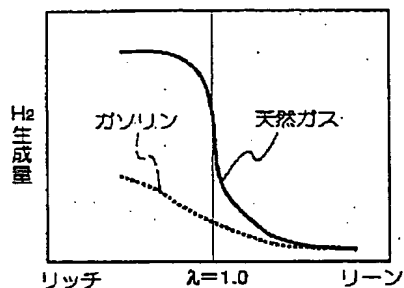
【図 12】



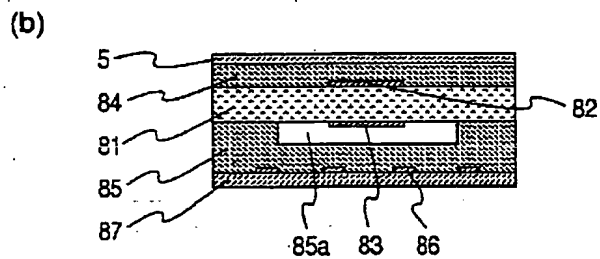
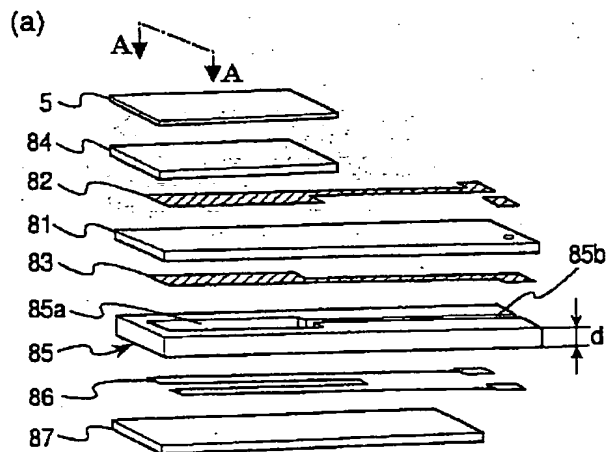
【図 13】



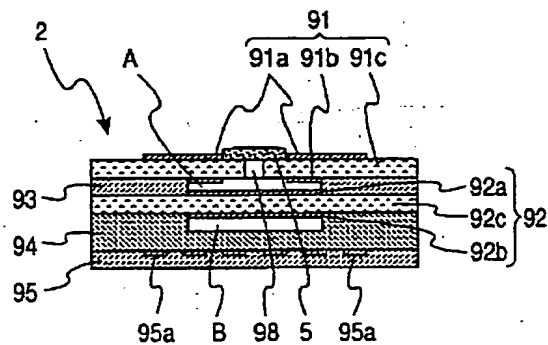
【図 14】



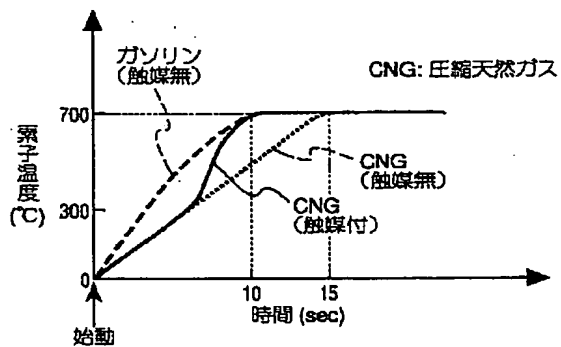
【図 16】



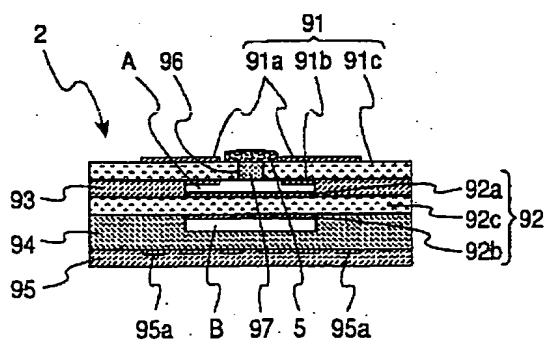
【図 19】



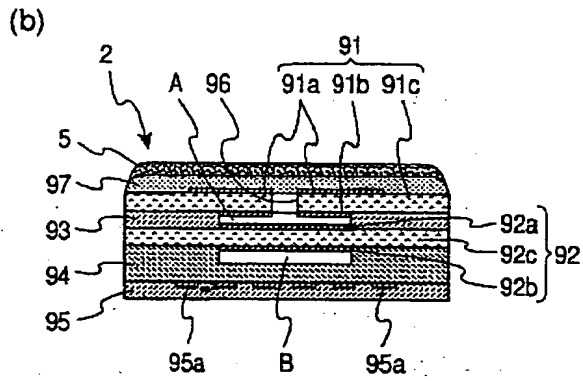
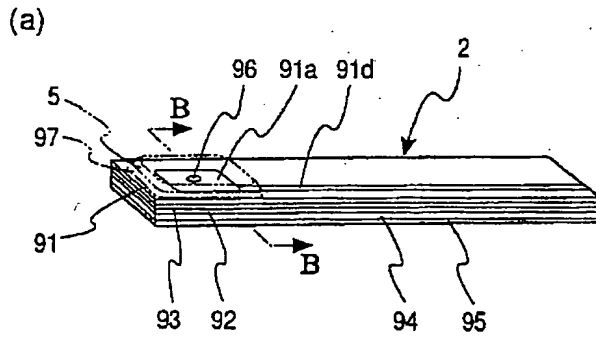
【図 15】



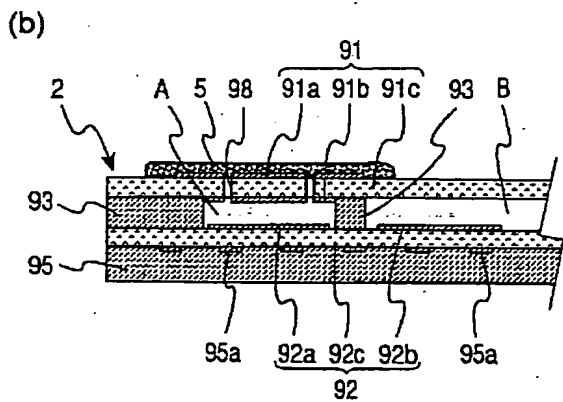
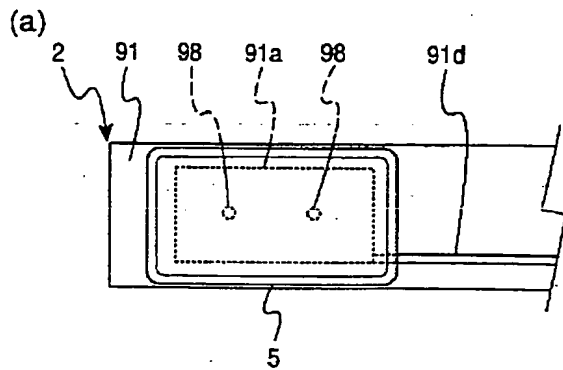
【図 18】



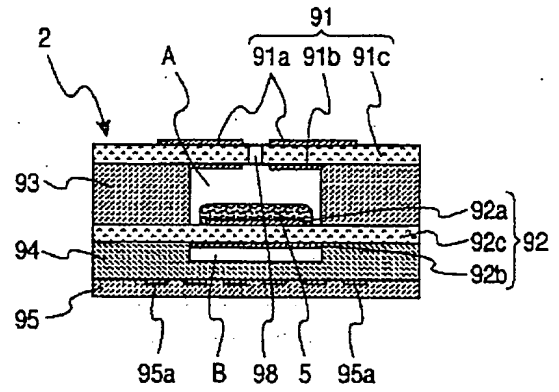
【図 17】



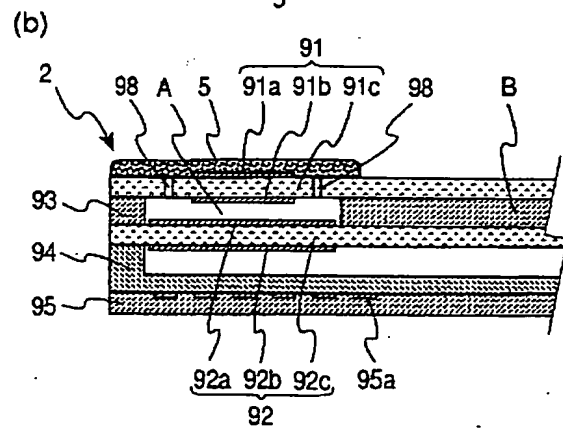
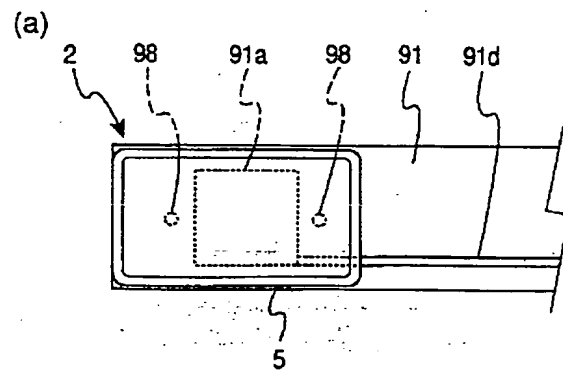
【図 21】



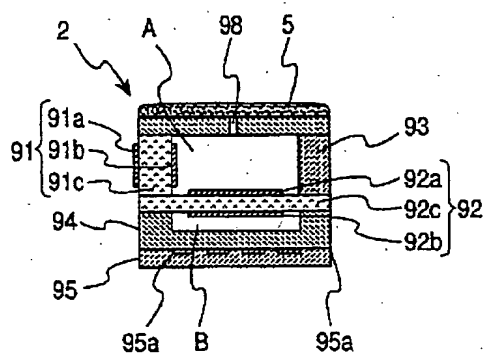
【図 20】



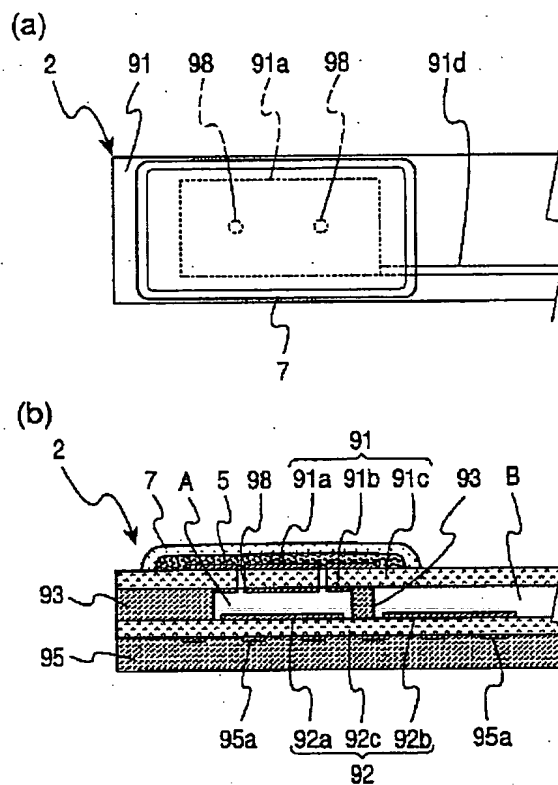
【図 22】



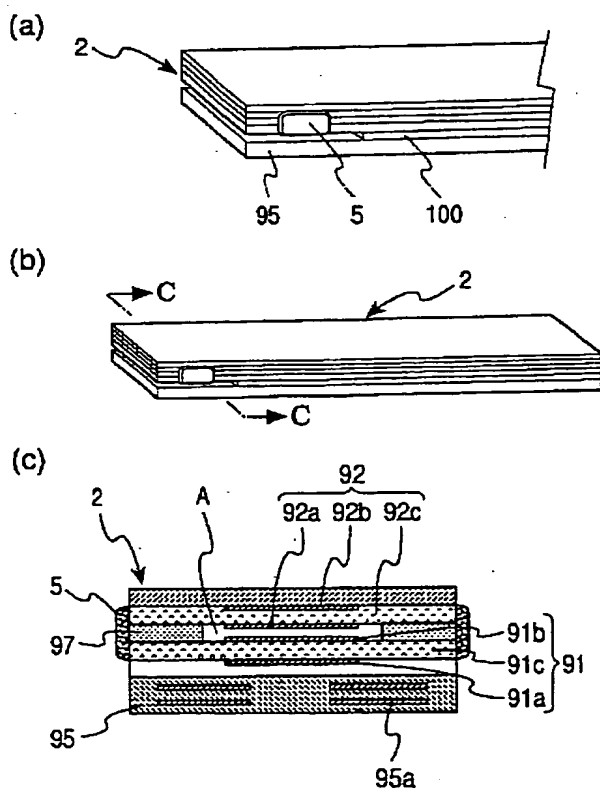
【図 23】



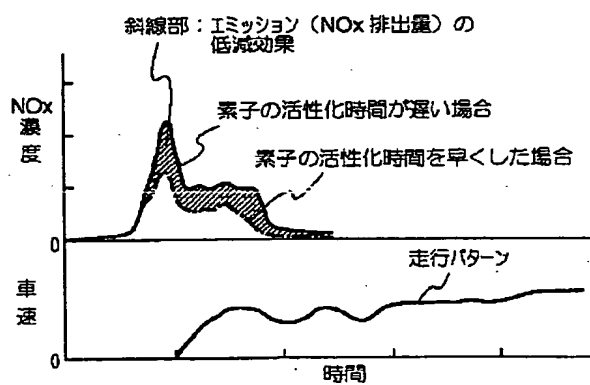
【図 24】



【図 25】



【図 26】





フロントページの続き

(72) 発明者 金原 賢治  
愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会  
社日本自動車部品総合研究所内

(72) 発明者 飯塚 基正  
愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会  
社日本自動車部品総合研究所内  
(72) 発明者 林 秀隆  
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会  
社デンソー内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**